

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-010665

(43)Date of publication of application : 14.01.1992

(51)Int.Cl. H01L 33/00  
H01L 21/205

(21)Application number : 02-114191 (71)Applicant : TOYODA GOSEI CO LTD  
RES DEV CORP OF JAPAN

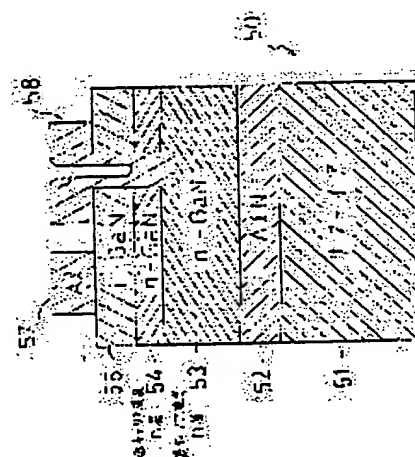
(22)Date of filing : 27.04.1990 (72)Inventor : MANABE KATSUhide  
MABUCHI AKIRA  
SASA MICHINARI  
YAMAZAKI SHIRO

(54) LIGHT-EMITTING ELEMENT OF GALLIUM NITRIDE-BASED COMPOUND SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To change an emitted light color to a blue color, a white color and a red color by a method wherein zinc(Zn) and silicon(Si) are used as elements to be doped for an i-layer.

**CONSTITUTION:** A gallium nitride-based compound semiconductor light-emitting element is provided with the following: an n-layer composed of an n-type gallium nitride-based compound semiconductor ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ; including  $X=0$ ); and an i-layer composed of an i-type gallium nitride-based compound semiconductor ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ; including  $X=0$ ). At the light-emitting element, zinc (Zn) and silicon (Si) are used as elements to be doped for the i-layer. When the i-layer 55 is doped with only zinc, the emitted light color of a light-emitting diode is a blue color. When the layer is doped with zinc and silicon and the doping amount of silicon is comparatively small at a ratio of 1/200 to 1/1000 to a zinc density, the emitted light color of the light-emitting diode is a red color. When the ratio is comparatively large at 1/100 to 1/200, the color is a white color.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-10665

⑬ Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月14日

H 01 L 33/00  
21/205C 8934-4M  
7739-4M

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

⑯ 特 願 平2-114191

⑰ 出 願 平2(1990)4月27日

⑱ 発 明 者 真 部 勝 英 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑱ 発 明 者 馬 淵 彰 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑱ 発 明 者 佐 々 道 成 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑱ 発 明 者 山 崎 史 郎 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑲ 出 願 人 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

⑲ 出 願 人 新 技 術 事 業 団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁 理 士 藤 谷 修

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

## 2. 特許請求の範囲

n型の窒化ガリウム系化合物半導体( $Al_xGa_{1-x}N$ ;  $x=0$ を含む)からなるn層と、i型の窒化ガリウム系化合物半導体( $Al_xGa_{1-x}N$ ;  $x=0$ を含む)からなるi層とを有する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、

前記i層のドーピング元素は、亜鉛(Zn)とシリコン(Si)であることを特徴とする発光素子。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は窒化ガリウム系化合物半導体発光素子に関する。

## 【従来技術】

従来、青色の発光ダイオードとしてGa<sub>2</sub>N系の化合物半導体を用いたものが知られている。そのGa<sub>2</sub>N系の化合物半導体は直接遷移であることから発光効率が低いこと、光の3原色の1つである青色

を発光色とすること等から注目されている。

このようなGa<sub>2</sub>N系の化合物半導体を用いた発光ダイオードは、サファイア基板上に直接又は窒化アルミニウムから成るバッファ層を介在させて、n型Ga<sub>2</sub>N系の化合物半導体から成るn層を成長させ、そのn層の上にi型Ga<sub>2</sub>N系の化合物半導体から成るi層を成長させた構造をとっている(特開昭62-119196号公報、特開昭63-188977号公報)。

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記構造の発光ダイオードにおけるi層のドーピング元素には、亜鉛が用いられている。このため、発光色が青色に固定されてしまい他の例えば白色を発光させることは出来なかった。そこで、本発明の目的は、Ga<sub>2</sub>N系の化合物半導体の発光ダイオードの発光色を変えることである。

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、n型の窒化ガリウム系化合物半導体( $Al_xGa_{1-x}N$ ;  $x=0$ を含む)からなるn層と、i型の窒化ガリウム系化合物半導体( $Al_xGa_{1-x}N$ ;

I=0を含む)からなる1層とを有する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、

前記1層のドーピング元素は、亜鉛(Zn)とシリコン(Si)であることを特徴とする。

#### 【発明の作用及び効果】

本発明は、1層のドーピング元素に亜鉛(Zn)とシリコン(Si)とを用いたために、発光色が可変できた。

即ち、亜鉛に対してシリコンのドーピング割合を変化させることで、青色、白色、赤色と変色させることができた。

#### 【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

まず、本実施例に係る発光ダイオードの製造装置について説明する。

第2図は本発明の窒化ガリウム発光ダイオードを製造する気相成長装置の断面図である。

石英管10はその左端でリング15でシールされてフランジ14に当接し、緩衝材38と固定

具39を用い、ボルト46、47とナット48、49等により数箇所にてフランジ14に固定されている。又、石英管10の右端はリング40でシールされてフランジ27に螺子締固定具41、42により固定されている。

石英管10で囲われた内室11には、反応ガスを導くライナー管12が配設されている。そのライナー管12の一端13はフランジ14に固設された保持プレート17で保持され、その他端16の底部18は保持脚19で石英管10に保持されている。

ライナー管12の平面形状は第7図に示すように、下流側拡がっており、石英管10の長軸(X軸)に垂直なライナー管12の断面は、第3図～第6図に示すように、X軸方向での位置によって異なる。即ち、反応ガスはX軸方向に流れるが、ガス流の上流側では第2図に示すように円形であり、下流側(X軸正方向)に進むに従って、Y軸方向を長軸とし、長軸方向に拡大され、短軸方向に縮小された楕円形状となり、サセプタ20を設

置するやや上流側のA位置では第5図に示すように上下方向(Z軸)方向に薄くY軸方向に長い扁平楕円形状となっている。A位置における第5図に示すIV-IV矢視方向断面図における開口部のY軸方向の長さは7mmであり、Z軸方向の長さは1.2mmである。

ライナー管12の下流側には、サセプタ20を配置するX軸に垂直な断面形状が長方形の試料載置室21が一体的に連設されている。その試料載置室21の底部22にサセプタ20が配置される。そのサセプタ20はX軸に垂直な断面は長方形であるが、その上面23はX軸に対して緩やかにZ軸正方向に傾斜している。そのサセプタ20の上面23に試料、即ち、長方形のサファイア基板51が配置されるが、そのサファイア基板51とそれに面するライナー管12の上部管壁24との間隙は、上流部で12mm、下流部4mmである。

サセプタ20には操作棒26が接続されており、フランジ27を取り外してその操作棒26により、サファイア基板51を配置したサセプタ20を試

料載置室21へ設置したり、結晶成長の終わった時に、試料載置室21からサセプタ20を取り出せるようになっている。

又、ライナー管12の上流側には、第1ガス管28と第2ガス管29とが開口している。第1ガス管28は第2ガス管29の内部にあり、それらの両管28、29は同軸状に2重管構造をしている。第1ガス管28の第2ガス管29から突出した部分の周辺部には多数の穴30が開けられており、又第2ガス管29にも多数の穴30が開けられている。そして、第1ガス管28により導入された反応ガスはライナー管12内へ吹出し、その場所で、第2ガス管29により導入されたガスと初めて混合される。

その第1ガス管28は第1マニホールド31に接続され、第2ガス管29は第2マニホールド32に接続されている。そして、第1マニホールド31にはキャリアガスの供給系統Iとトリメチルガリウム(以下「TMG」と記す)の供給系統Jとトリメチルアルミニウム(以下「TMA」と記

ず)の供給系統Kとジエチル亜鉛(以下「DEZ」と記す)の供給系統Lとシラン(SiH<sub>4</sub>)の供給系統Mが接続されている。第2マニホールド32にはNH<sub>3</sub>の供給系統Hとキャリアガスの供給系統Iとが接続されている。

又、石英管10の外周部には冷却水を循環させる冷却管33が形成され、その外周部には高周波電界を印加するための高周波コイル34が配設されている。

又、ライナー管12はフランジ14を介して外部管35と接続されており、その外部管35からはキャリアガスが導入されるようになっている。

又、試料設置室21には、側方から導入管36がフランジ14を通過して外部から伸びており、その導入管36内に試料の温度を測定する熱電対43とその導線44、45が配設されており、試料温度を外部から測定できるように構成されている。

このような装置構成により、第1ガス管28で導かれたTMGとTMAとH<sub>2</sub>とDEZとシラン

との混合ガスと、第2ガス管29で導かれたNH<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガスがそれらの管の出口付近で混合され、その混合反応ガスはライナー管12により試料設置室21へ導かれ、サファイア基板51とライナー管12の上部管壁24との間で形成された間隙を通過する。この時、サファイア基板51上の反応ガスの流れが均一となり、場所依存性の少ない良質な結晶が成長する。

n型のA<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N薄膜を形成する場合には、DEZとシランの供給を停止して第1ガス管28と第2ガス管29とから混合ガスを流出させれば良く、i型のA<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N薄膜を形成する場合には、DEZとシランとを供給して第1ガス管28と第2ガス管29とからそれぞれの混合ガスを流出させれば良い。i型のA<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N薄膜を形成する場合には、DEZとシランはサファイア基板51に吹き付けられ熱分解し、ドーパント元素は成長するA<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Nにドーピングされて、i型のA<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Nが得られる。

次に本装置を用いて、第1図に示す構成の発光

- 7 -

ダイオード50を製造する方法について説明する。

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とする単結晶のサファイア基板51をサセプタ20に装着する。次に、反応室11の圧力を $1 \times 10^{-4}$  Torrに減圧した後、H<sub>2</sub>を2ℓ/分で、第1ガス管28及び第2ガス管29及び外部管35を介してライナー管12に流しながら、温度1100℃でサファイア基板51を気相エッチングした。

次に温度を400℃まで低下させて、第1ガス管28からH<sub>2</sub>を10ℓ/分、15℃のTMA中をバブリングしたH<sub>2</sub>を50nℓ/分、第2ガス管29からH<sub>2</sub>を10ℓ/分、NH<sub>3</sub>を10ℓ/分で2分間供給した。この成長工程で、AとNのパッファ層52が約500Åの厚さに形成された。

次に、2分経過した時にTMAの供給を停止して、サファイア基板51の温度を1150℃に保持し、第1ガス管28からH<sub>2</sub>を10ℓ/分、-15℃のTMG中をバブリングしたH<sub>2</sub>を200nℓ/分、H<sub>2</sub>で1ppmに希釈したシラン(SiH<sub>4</sub>)を200nℓ/分、第2ガス管29からH<sub>2</sub>を10ℓ/分、NH<sub>3</sub>を10ℓ

/分で15分間供給して、膜厚約2.5μm、キャリア濃度 $2 \times 10^{18}$ /cm<sup>2</sup>のGa<sub>1-x</sub>Nから成る高キャリア濃度n層53を形成した。

続いて、サファイア基板51の温度を1150℃に保持し、同様に、第1ガス管28、第2ガス管29から、H<sub>2</sub>を20ℓ/分、-15℃のTMG中をバブリングしたH<sub>2</sub>を100nℓ/分、NH<sub>3</sub>を10ℓ/分の割合で20分間供給し、膜厚約1.5μm、キャリア濃度 $1 \times 10^{18}$ /cm<sup>2</sup>のGa<sub>1-x</sub>Nから成る低キャリア濃度n層54を形成した。

次に、サファイア基板51を900℃にして、同様に、第1ガス管28、第2ガス管29から、それぞれ、H<sub>2</sub>を10ℓ/分、-15℃のTMG中をバブリングしたH<sub>2</sub>を100nℓ/分、5℃のDBZ中をバブリングしたH<sub>2</sub>500nℓ/分、H<sub>2</sub>で1ppmに希釈したシラン(SiH<sub>4</sub>)を100nℓ/分、NH<sub>3</sub>を10ℓ/分の割合で1分間供給して、膜厚750ÅのGa<sub>1-x</sub>Nから成るi層55を形成した。この時、i層55における亜鉛の密度は $1 \times 10^{18}$ /cm<sup>2</sup>で、シリコンの密度は $1 \times 10^{18}$ /cm<sup>2</sup>であった。

- 9 -

- 409 -

- 10 -

このようにして、第8図に示すような多層構造が得られた。

次に、第9図に示すように、i層55の上に、スパッタリングによりSiO<sub>2</sub>層61を2000Åの厚さに形成した。次に、そのSiO<sub>2</sub>層61上にフォトリソレジスト62を塗布して、フォトリソグラフィにより、そのフォトリソレジスト62を高キャリア濃度n層53に対する電極形成部位のフォトリソレジストを除去したパターンに形成した。

次に、第10図に示すように、フォトリソレジスト62によって覆われていないSiO<sub>2</sub>層61をフッ化水素酸系エッチング液で除去した。

次に、第11図に示すように、フォトリソレジスト62及びSiO<sub>2</sub>層61によって覆われていない部位のi層55とその下の低キャリア濃度n層54と高キャリア濃度n層53の上面一部を、真空度0.04Torr、高周波電力0.44W/cm<sup>2</sup>、流速10cc/分のCCl<sub>4</sub>・P<sub>2</sub>ガスでエッチングした後、Arでドライエッチングした。

次に、第12図に示すように、i層55上に残

- 11 -

線Aで示す。

波長480nm(青色)のピークが現れる他、長波長側にスペクトルが広がっているのが理解される。即ち、波長550nm(緑色)と波長700nm(赤色)も発光しており、この結果、人間の目で視認される色は白色となる。

次に、i層55をSIMSより分析した。その結果を第15図に示す。i層55における亜鉛とシリコンの分布が理解される。

又、i層55におけるシリコンの密度を、亜鉛密度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ に対して、1/100 ~ 1/200の割合で変化させて、同様に発光ダイオードを製造した。

i層55のエレクトロルミネッセンス強度を測定したが、第14図の曲線Aと同様になった。又、発光ダイオードの発光色は、白色であった。

又、i層55における亜鉛密度を $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  ~  $3 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ とし、その亜鉛密度に対して、シリコンを1/100 ~ 1/200の割合で変化させて、同様に発光ダイオードを製造した。i層55のエ

- 13 -

っているSiO<sub>2</sub>層61をフッ化水素酸で除去した。

次に、第13図に示すように、試料の上全面に、Al層63を蒸着により形成した。そして、そのAl層63の上にフォトリソレジスト64を塗布して、フォトリソグラフィにより、そのフォトリソレジスト64が高キャリア濃度n層53及びi層55に対する電極部が現れるように、所定形状にパターン形成した。

次に、第13図に示すようにそのフォトリソレジスト64をマスクとして下層のAl層63の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングし、フォトリソレジスト64をアセトンで除去し、高キャリア濃度n層53の電極8、i層55の電極7を形成した。

このようにして、第1図に示すMIS(Metal-Insulator-Semiconductor)構造の強化ガリウム系発光素を製造することができる。

このようにして製造された発光ダイオード10の発光強度を測定したところ、0.1mcdであった。

又、このi層55のエレクトロルミネッセンス強度を測定した。その結果を第14図において曲

- 12 -

クトロルミネッセンス強度を測定したが、第14図の曲線Aとはほぼ同様の曲線が得られた。又、これらの発光ダイオードの発光色は、白色であった。

又、i層55における亜鉛密度を $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ シリコン密度を $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ とする発光ダイオードを上記の方法で同様に製造した。そして、その発光ダイオードのi層55のエレクトロルミネッセンス強度を測定した。第14図の曲線Bに示す特性が得られた。即ち、曲線Aに比べて、波長480nm(青色)のBL強度は減少し、波長550nm(緑色)のBL強度は同じ位に現れ、逆に、波長700nm(赤色)のBL強度は遙かに大きくなっている。この結果、人間の目で視認される色は赤色となる。又、これらの発光ダイオードの発光色は、赤色であった。

又、i層55における亜鉛密度を $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  ~  $3 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ とし、その範囲の亜鉛密度に対するシリコン密度の割合を1/200 ~ 1/1000とする発光ダイオードを複数製造した。そして、その発光ダイオードのi層55のエレクトロルミネッセ

- 14 -

ス強度を測定した。その測定結果は、第14図の曲線Bとほぼ同様な曲線となった。又、それらの発光ダイオードの人間によって判断される色は赤色であった。

又、比較のために、亜鉛密度を $1 \times 10^{20}/\text{cm}^2$ とし、シリコンをドーピングしない発光ダイオードを製造した。そして、その発光ダイオードの1層55のエレクトロルミネッセンス強度を測定した。第14図の曲線Cに示す特性が得られた。即ち、曲線Aに比べて、波長480nm(青色)のBL強度は遙かに大きく、波長550nm(緑色)のBL強度は同じ位に現れ、逆に、波長700nm(赤色)のBL強度は遙かに小さくなっている。これらの発光ダイオードの人間によって認識される発光色は、青色であった。

以上のことから、次のことが結論される。

(1) 1層55に亜鉛だけドーピングした場合の発光ダイオードの発光色は、青色である。

(2) 1層55に亜鉛とシリコンとをドーピングし、シリコンのドーピング量が、その亜鉛密度に対する割合が $1/200 \sim 1/1000$ で比較的少ない場合には、発光

ダイオードの発光色は赤色となる。

(3) 1層55に亜鉛とシリコンとをドーピングし、シリコンのドーピング量が、その亜鉛密度に対する割合が $1/100 \sim 1/200$ で比較的多い場合には、発光ダイオードの発光色は白色となる。

尚、上記実施例では、シリコンの原料にシランを用いたがテトラエチルシラン( $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$ :TEHSi)を用いても良い。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の具体的な一実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図、第2図はその発光ダイオードを製造する装置を示した構成図、第3図乃至第6図はその装置で使用されたライナー管の断面図、第7図はそのライナー管の平面図、第8図乃至第13図は発光ダイオードの製造工程を示した断面図、第14図はその発光ダイオードの1層の電圧ルミネッセンスによる測定結果を示した測定図、第15図は1層のSIMSによる分析結果を示した測定図である。

10 ……発光ダイオード 1 ……サファイア基板

- 15 -

- 16 -

2 ……バッファ層 3 ……高キャリア濃度n層

4 ……低キャリア濃度n層 5 ……i層

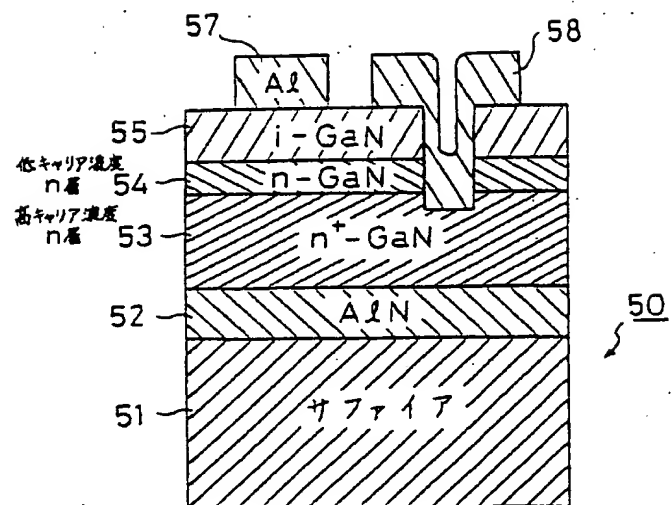
7, 8 ……電極

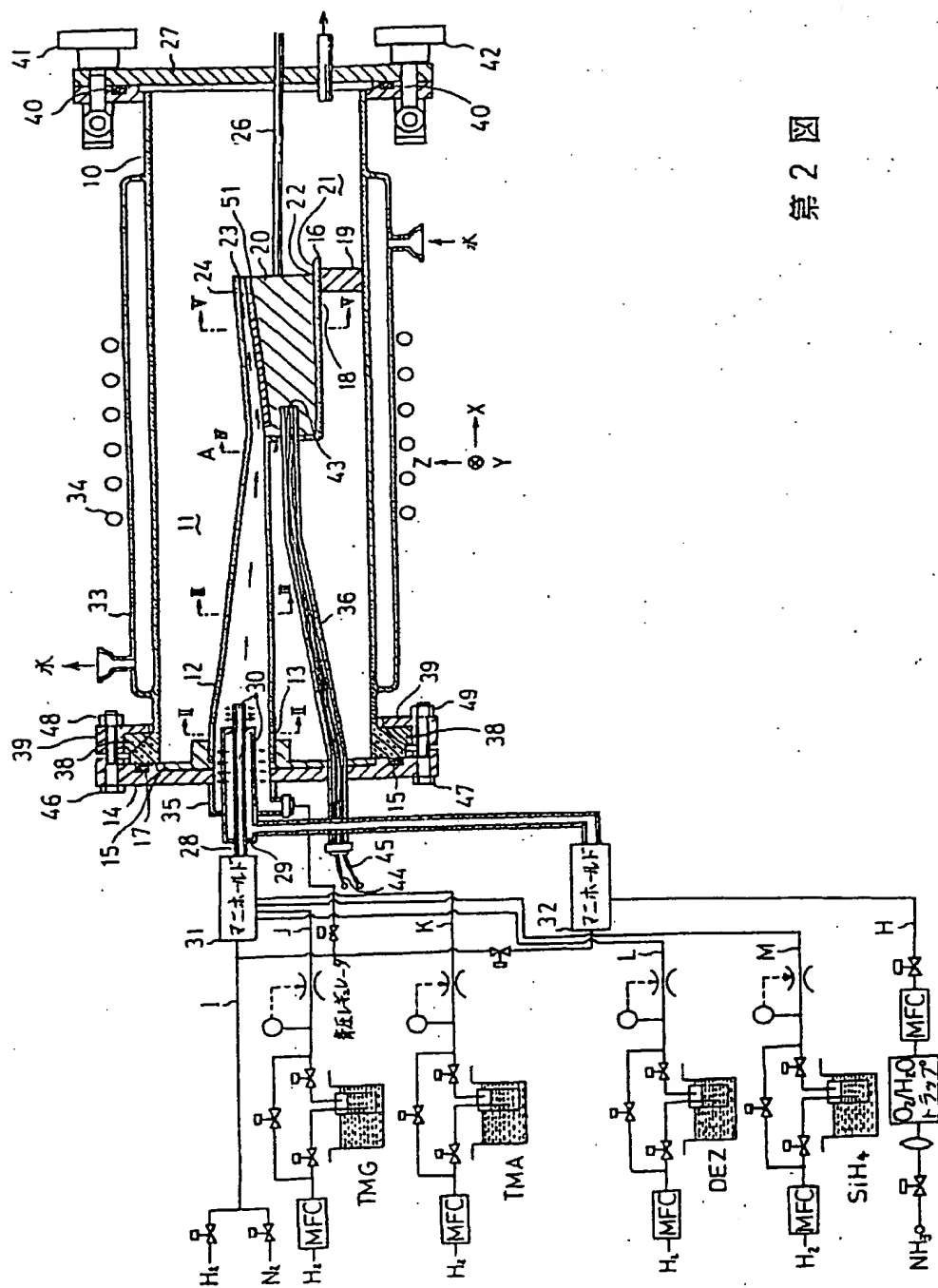
特許出願人 豊田合成株式会社

特許出願人 新技術事業団

代理人 弁理士 藤谷 修

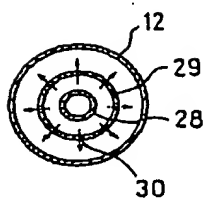
第 1 図





第 2 図

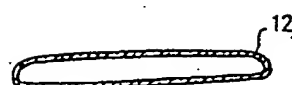
第 3 図



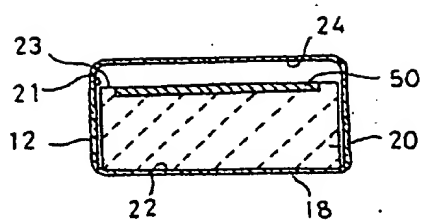
第 4 図



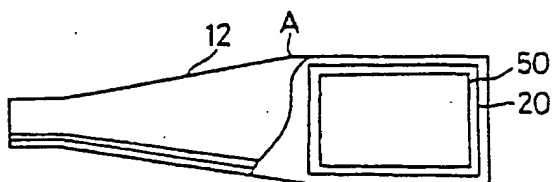
第 5 図



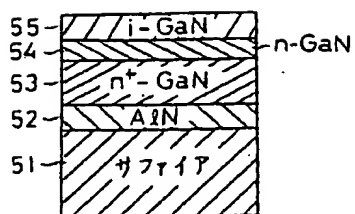
第 6 図



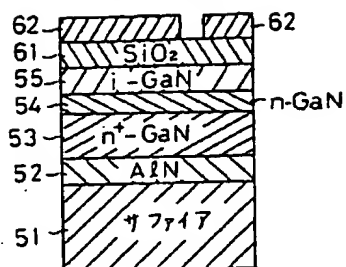
第 7 図



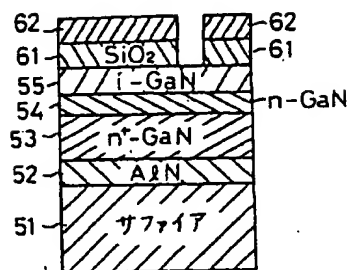
第 8 図



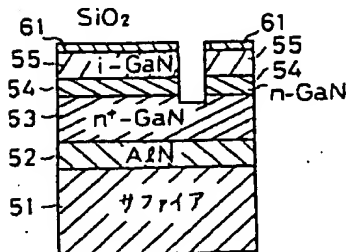
第 9 図



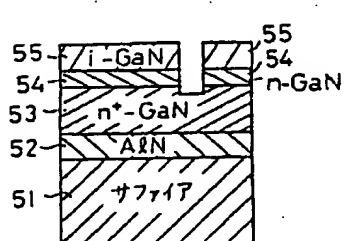
第 10 図



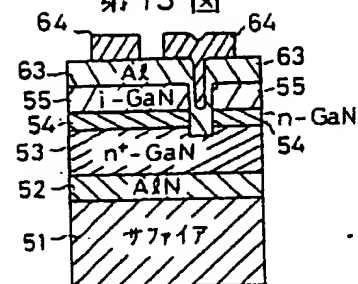
第 11 図



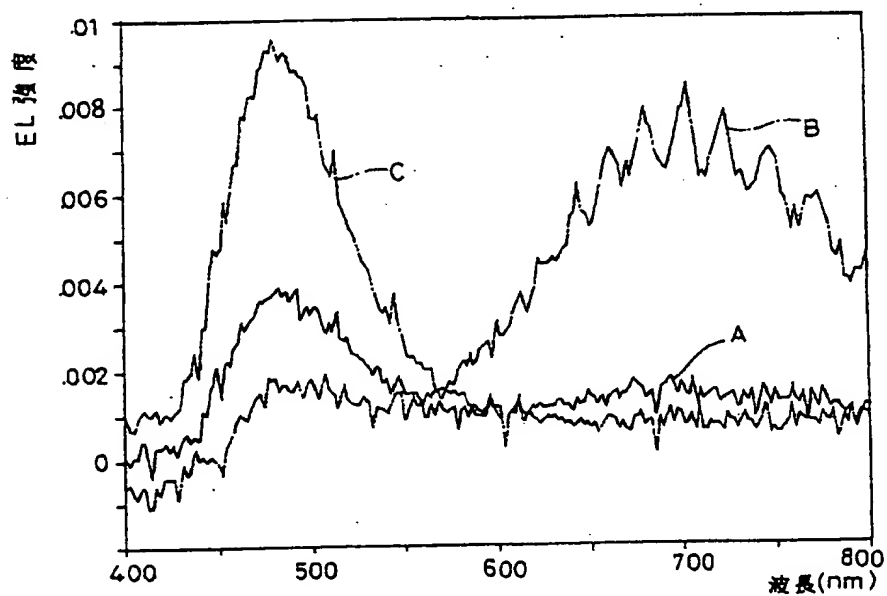
第 12 図



第 13 図



第 14 図



第 15 図

